

学 位 論 文 の 要 旨

論文題目 グルタミン酸ナトリウムの由来判別に関する研究

氏 名 小 林 和 浩

グルタミン酸ナトリウム (MSG) は、グルタミン酸のナトリウム塩であり、代表的なうま味調味料として世界中で使用されている。グルタミン酸は昆布、トマト、チーズなどを始めとする様々な食材に多く含まれている一方、調味料として使用される MSG の多くはトウモロコシやサトウキビの糖蜜、タピオカでんぷんなどを発酵させることにより工業的に製造されている。

近年の食に対する消費者の天然志向の高まりの中、調味料として MSG が添加された加工食品をできるだけ避けたいという消費者が少なからず存在する。実際にアメリカなどでは“**No MSG**”や“**MSG free**”などと表示された加工食品が数多く流通しており、消費者の関心を集めている。

しかしながら、MSG 不使用を謳う製品に、本当に MSG が使用されていないことを確認する手段はない。したがって、消費者が口にする加工食品に含まれるグルタミン酸が「食材に元々含まれるグルタミン酸」と「工業的に生産されたうま味調味料として添加されている MSG」のどちらに由来するかを客観的に判別できれば、原材料の透明性の確保の一助となり、消費者の食の安心にもつながると考えられることから、グルタミン酸の由来判別技術の開発に取り組んだ。

序論に続く第 2 章では、「食材に元々含まれるグルタミン酸」と「うま味調味料として添加されている MSG」を判別するための指標として、地球科学や環境科学の分野で発展し、食品科学の分野においても原材料証明や産地判別などに応用されている安定同位体比に着目し、手法として確立されていない $\delta^{13}\text{C}$ の分析法の開発を行った。

食品に含まれるグルタミン酸の炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) 分析法として、高い信頼性を担保するために、食品からグルタミン酸を単離し、元素分析計／同位体比質量分析計 (EA/IRMS) 測定することとした。まずは試料を塩酸で加水分解し、*n*-ヘキサン及びジクロロメタンの混液により脱脂した後、活性炭素／C18 積層カラムを通過させた。カラム流出液を強酸性陽イオン交換樹脂カラムによりさらに精製し、分取 HPLC によりグルタミン酸ピークのみを分取した。分取液を濃縮乾固させ、得られた高純度のグルタミン酸結晶を EA/IRMS 測定に供した。本分析法の各工程において同位体分別の有無を確認したところ、最大で強酸性陽イオン交換樹脂カラム精製において 0.5‰ の同位体比のずれが観測されたが、問題となるレベルではなかった。また、グルタミン試薬及び実試料 (トマト、トウモロコシ及び昆布) に含まれるグルタミン酸の $\delta^{13}\text{C}$ を同日に $N=5$ で繰り返し分析したところ、全試料とも想定された $\delta^{13}\text{C}$ 値が得られ、標準偏差は $\pm 0.1 \sim 0.5 \text{‰}$ と良好であった。以上により、食品に含まれるグルタミン酸の $\delta^{13}\text{C}$ を精度よく測定可能な分析法が構築された。

第 3 章では、グルタミン酸の $\delta^{13}\text{C}$ 及び $\delta^{15}\text{N}$ 値に基づく、「食材中のグルタミン酸」及び「調味料 MSG」を判別するためのモデル系の構築を試みた。 $\delta^{13}\text{C}$ には第 2 章で開発した分析法、 $\delta^{15}\text{N}$ には Chikaraishi et al. (2007) によって報告されたガスクロマトグラフ／安定同位体質量分析計 (GC/C/IRMS) を用いたアミノ酸の $\delta^{15}\text{N}$ 分析法を適用することとした。まずは、様々な食材 (大豆

やトマトなど C3 植物、トウモロコシなど C4 植物、昆布、エビやマグロなど海産物、キノコ類、豚や鶏など畜産物、合計 53 試料) 及びタピオカやテンサイなどの C3 植物を原料として製造された調味料 MSG (6 試料)、トウモロコシやサトウキビなどの C4 植物を原料として製造された調味料 MSG (31 試料) を、上述の分析法により $\delta 13C$ 及び $\delta 15N$ 値を得た。その結果、食材の $\delta 13C$ は -27.3 から -9.6‰、 $\delta 15N$ は -3.2 から +29.0‰、C3 植物由来調味料 MSG の $\delta 13C$ は -29.1 から -26.1‰、 $\delta 15N$ は -6.6 から -2.5‰、C4 植物由来調味料 MSG の $\delta 13C$ は -16.7 から -10.1‰、 $\delta 15N$ は -9.9 から -3.9‰ の範囲内であり、各グループで異なる安定同位体比を示すことが分かった。さらに、得られたデータを判別分析により統計学的に解析したところ、食材、C3 植物由来 MSG 及び C4 植物由来 MSG の 3 グループ間において正答率 96.7% で判別することが可能であった。これにより、「食材中のグルタミン酸」及び「調味料 MSG」を高い正答率で判別可能なモデル系が構築された。

第 4 章では、第 3 章で構築したモデル系を様々な種類の加工食品に適用し、含有するグルタミン酸が「食材に元々含まれるグルタミン酸」と「調味料 MSG」のどちらに由来するか、つまりは対象となる加工食品に調味料 MSG が使用されているかどうか判定を試みた。

第 3 章で用いた分析法に準じ、パッケージの表示 (例えば、“No MSG” や “MSG free”) や原材料表示などから調味料 MSG の使用・不使用が明らかな即席麺 (19 試料)、即席スープ (7 試料)、ポテトチップス (5 試料)、レトルトカレー (4 試料)、チーズ (3 試料)、ドレッシング (2 試料)、ハンバーグ (2 試料)、チキンナゲット (2 試料)、ハム (2 試料)、ソーセージ (2 試料)、ベーコン (2 試料) 及び魚の缶詰 (2 試料) 中の遊離グルタミン酸の $\delta 13C$ 及び $\delta 15N$ 値を得た。その結果、調味料 MSG が使用された加工食品の $\delta 13C$ は -27.8 から -11.1‰、 $\delta 15N$ は -6.9 から -2.6‰ の範囲内であり、そのほとんどは第 3 章で得た C3 植物由来調味料 MSG または C4 植物由来調味料の安定同位体比の範囲内であった。さらに、調味料 MSG が使用されていない加工食品の $\delta 13C$ は -26.2 から -13.6‰、 $\delta 15N$ は -4.9 から -18.7‰ の範囲内であり、そのほとんどは第 3 章で得た様々な食材の安定同位体比の範囲内であった。

これらのデータを用い、第 3 章で確立したモデル系をそのまま適用した場合、3 グループ間での正答率は 90.4% であった。さらに C3 植物由来調味料 MSG 及び C4 植物由来調味料グループを 1 つの調味料 MSG にまとめ、食材中のグルタミン酸との 2 グループ間で新たに判別分析を行ったところ、正答率は 3 グループの場合よりも上昇し、96.2% と非常に良好な結果となった。これは加工食品中のグルタミン酸が調味料 MSG 及び食材のいずれに由来するかを高い確率で判別できることを示しており、つまりは対象となる加工食品に調味料 MSG が使用されているかどうか判断できることを意味している。本法を用いることで、市販されている “No MSG” や “MSG free” などと表記された加工食品を科学的かつ客観的に評価することが可能となった。

以上のように、本研究は、安定同位体比の違いに着目することで従来難しいとされていた「食材に元々含まれるグルタミン酸」と「旨味調味料として添加されている MSG」の判別を可能とした。第 2 章では食品に含まれるグルタミン酸の $\delta 13C$ を精度よく測定できる分析法を開発し、第 3 章及び第 4 章では開発した分析法を用いて判別モデルを構築し、市販されている加工食品に十分適用可能であることを示した。本研究により開発された画期的な技術が「食の安心」に貢献し、食品産業の発展の一助となることが期待される。